

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-132543

(43)Date of publication of application : 15.06.1987

(51)Int.Cl.

B01J 20/20
B01D 53/04
C01B 31/08
// C01B 33/28

(21)Application number : 60-272050

(71)Applicant : TAIYO SANZO KK

(22)Date of filing : 03.12.1985

(72)Inventor : TSUMURA MASANORI
OURA HIROYUKI
ICHIDA TAIZO

(54) MOLECULAR SIEVE ACTIVE CARBON AND ITS PRODUCTION AND METHOD FOR SEPARATING SPECIFIC GAS FROM MIXED GASES USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve stability of the titled active carbon against heat and pressure, and to make the distribution of pores uniform by depositing a phthalocyanine compd. on the surface of the titled active carbon, thereby forming the titled active carbon having $\leq 10\text{\AA}$; a mean pore size after deposition.

CONSTITUTION: The titled active carbon is produced by heating the phthalocyanine compd. at a temp. of $350\text{--}750^\circ\text{C}$ under normal pressure or reduced pressure, thereby depositing the phthalocyanine compd. on the surface of the active carbon. The mean pore size of the titled active carbon after depositing is preferably $\leq 10\text{\AA}$. As the phthalocyanine compd., the metallic phthalocyanine compd. and the metal-free phthalocyanine compd. are used. When the specific gas is separated from the mixed gas by a pressure swing adsorption-separation method, said separation is effected using the titled molecular sieve active carbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-132543

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月15日

B 01 J 20/20

B 01 D 53/04

C 01 B 31/08

// C 01 B 33/28

7106-4G

B-8516-4D

Z-6750-4G

6750-4G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全1頁)

⑮ 発明の名称 分子篩活性炭、その製造法、およびそれを用いて混合ガスから特定
ガスを分離する方法

⑯ 特 願 昭60-272050

⑰ 出 願 昭60(1985)12月3日

⑱ 発 明 者 津 村 正 憲 堺市城山台2丁目1番 4棟504号

⑲ 発 明 者 大 浦 宏 之 奈良県北葛城郡香芝町関屋北3丁目14-4

⑳ 発 明 者 市 田 泰 三 奈良県北葛城郡香芝町西真美2丁目24-1

㉑ 出 願 人 大陽酸素株式会社 大阪市浪速区元町2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 大石 征郎

明 細 書

1 発明の名称

分子篩活性炭、その製造法、およびそれを用
いて混合ガスから特定ガスを分離する方法

2 特許請求の範囲

1. 活性炭表面にフタロシアニン系化合物が蒸
着した構成を有する分子篩活性炭。

2. 蒸着後の平均細孔径が10 Å以下である特
許請求の範囲第1項記載の分子篩活性炭。

3. フタロシアニン系化合物が金属フタロシ
アニン類または／および遊離フタロシアニン類であ
る特許請求の範囲第1項記載の分子篩活性炭。

4. フタロシアニン系化合物を常圧または減
圧下に温度350～750℃で加熱昇華することに
より、該フタロシアニン系化合物を活性炭の表面
に蒸着させることを特徴とする分子篩活性炭の製
造法。

5. 粉末状活性炭にフタロシアニン系化合物の
微粉末を均一に混合した後、不活性ガス雰囲気下
に常圧ないしは減圧下、もしくは不活性ガスを

用いない減圧下に加熱昇華処理することを特徴とす
る特許請求の範囲第4項記載の製造法。

6. 充分に脱気された粒状、破砕物状または成
形物状の活性炭に、微粉砕状フタロシアニン系化
合物を分散媒に分散せしめた分散液を含浸させた
後、分散媒を留去し、ついで不活性ガス雰囲気下
に常圧ないしは減圧下、もしくは不活性ガスを
用いない減圧下に加熱昇華処理することを特徴と
する特許請求の範囲第4項記載の製造法。

7. 圧力変動式吸着分離法により混合ガスから
特定ガスを分離するにあたり、活性炭表面にフタ
ロシアニン系化合物が蒸着した構成を有する分子
篩活性炭を吸着剤として用いることを特徴とする
混合ガスから特定ガスを分離する方法。

8. 空気中の酸素と窒素を分離するものである
特許請求の範囲第7項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、分子篩作用を有する活性炭に関する
ものであり、またその分子篩活性炭を製造する方

法、さらにはそれを用いて混合ガスから特定ガスを分離する方法に関するものである。

従来の技術

古くから各種用途に供されている一般活性炭は、その比表面積が700～1600 m^2/g と非常に大きい、その細孔径分布も非常に広く、分布の上限は数千Åにまで達している。そのために平均細孔径も大きく、ゼオライトのような分子篩作用による特定成分のみを選択的に吸着する特性を具備していない。

しかし近年、酸素や窒素のような小さな動力学的気体分子径を有するガスを含有する混合気体からそれらを分離する炭素系分子篩、いわゆる分子篩活性炭の研究が盛んで、一部は市販もされている。

(イ) たとえば、特公昭58-28846号公報には、硬質の植物性炭化物を乾燥後賦活ガスにより賦活し、酸および水により可溶成分を除去し、乾燥後前記賦活ガスにて再度賦活する方法が開示されている。この方法は、従来の活性炭の製法を

踏襲し、その処理条件を精密に調節することによって分子篩作用を有する小分子吸着用活性炭を製造するものである。

また、特許第930875号(特公昭52-47758号公報)には、ポリ塩化ビニリデンを脱酸処理したものを粉碎し、これに造粒剤、焼結剤を添加して造粒し、さらに高温で乾留することにより炭素系分子篩を製造する方法が開示されている。この方法は、従来の木質系、石炭系、タールピッチ系等の代りにポリ塩化ビニリデンを用いた特異な方法で、焼成により生成した炭素が特殊な骨格構造を形成することを利用したものである。

(ロ) ところで、これまで報告されている分子篩活性炭の製造法としては、炭素材を出発原料としてこれに何らかの方法で炭素を析出せしめる方法が多い。

たとえば、特公昭50-20322号公報には、上記特許第930875号の方法の改良法として、ポリ塩化ビニリデン廃棄物を脱塩酸して得

たチャーを微粉碎し、これに炭化によって強固なコークスを生成する有機物質を粘結剤として配合し、常温で粘着性を示す有機物質を配合したものを造粒し、高温で炭化する方法が示されている。

また、特公昭49-37036号公報には、フェノール系樹脂またはフラン系樹脂を作る原料物質を活性炭に吸着させ、重合、縮合せしめ、ついで高温で加熱する方法が示されている。

特公昭52-18675号公報には、熱分解によりカーボンを放出する炭化水素をコークスに添加し、これを高温で処理して放出されたカーボンをコークスの細孔中に沈着させる方法が示されている。

特開昭59-45914号公報には、やし殻炭粉末をコールタールピッチおよび/またはコールタールをバインダーとして造粒し、これを乾留して得た乾留炭を希硫酸水溶液で洗浄、水洗した後乾燥し、コールタールピッチおよび/またはコールタールを加えて高温で熱処理する方法が示され

ている。

特開昭60-171212号公報には、微細孔含有炭素基材を高温で脱ガスし、ついで中程度の温度まで冷却後この温度で気相の炭化水素と接触させてこの炭化水素を内部に吸着させ、ついで減圧下に脱ガスして炭素基材から物理的に保持された炭化水素を除去し、その後基材の細孔に固着した残留炭化水素を一層高い温度で分解することにより前記細孔に熱分解炭素を沈着させる方法が示されている。

(ハ) これとは別の方法として、特開昭60-150831号公報には、メソカーボン・マイクロビーズにニトロ基、スルホン基を導入し、ついで非酸化性雰囲気中300～600℃で加熱処理する方法が示されている。メソカーボン・マイクロビーズは、主として縮合多環芳香族化合物よりなり、この化合物が一定方向に配列してラメラ(層層)を形成し、このラメラが積層した構造を持つものである。この方法は、事前に官能基を化学的手法で導入しておき、希望の細孔径を確保した

上でその官能基を脱離除去する方法である。

(二) また、特開昭49-106982号公報には、炭素材の気孔を常圧または減圧下で200～360℃の沸点を持つ有機化合物で縮小する方法が開示されている。この方法は比較的沸点の高い有機化合物を用いて炭化することなしに気孔を形成させるものである。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、(イ)で述べた特開昭56-28846号公報の方法は、工程が多岐にわたる上、高温の処理が必要で、経済的方法とは言えない。また、特許第930875号の方法は、原料ポリ塩化ビニリデンから得られる炭素系分子篩の収率が低いという欠点がある。

(ロ)で述べた方法は、炭素材に何らかの方法で炭素を析出させることにより細孔を析出炭素でせめて細孔径を縮小させる方法であるが、炭化工程で大幅な体積減少が見られ、効果的に細孔径を縮小させることは困難である。このため、処理を複数回行ったり、炭素骨格全体を縮小させるた

めに高温処理を行ったり、昇温、冷却、再加熱を行ったりしなければならず、細孔径制御および経済性の面で問題がある。

(ハ)で述べた特開昭60-150831号公報の方法は、出発原料たるメソカーボン・マイクロビーズを得るのに複雑かつ多岐にわたる工程を経る上、その収率も10%前後であり、経済性に問題がある。

(ニ)で述べた特開昭49-106982号公報の方法も、気孔縮小剤として用いている有機化合物の沸点も200～360℃である。このような有機化合物は、常温では液体かあるいは融点216℃までのもので容易に液体になるものであり、熱的に不安定なものである。従って、その使用条件、たとえば真空度、温度等によってはこの有機化合物が炭素材より逸散するおそれがあり、従ってそれに伴って細孔径も変化することとなり、安定して使用できない。さらに生成される気孔も0.2～0.8 μmと非常に大きい。

これまで述べてきたように、従来の分子篩活性

炭の製造法は、細孔径調整の制御性および製造コストの面で問題の多い高温加熱処理を伴った複雑な多くの工程を経て作る方法か、それほど高温を必要としないが、得られる分子篩活性炭が安定性に欠け、寿命に問題のある製造法しか提示されていない。

本発明は、このような問題点を解決しようとするものであり、処理工程の簡略化と省エネルギー性を満足しながら、効率良く細孔径調整を制御する方法と、通常予想される使用条件下の熱や圧力に対しても安定で、細孔径分布の狭く揃った平均細孔径の小さい分子篩活性炭を提供しようとするものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは永年にわたって、酸素と親和性をもついわゆる酸素担体としての各種錯体化合物について研究を行ってきたが、その研究過程で以下に述べる本発明に到達した。

すなわち、本発明の分子篩活性炭は、活性炭表面にフタロシアニン系化合物が蒸着した構成を有

することを特徴とするものである。

また本発明の分子篩活性炭の製造法は、フタロシアニン類を常圧または減圧下に温度350～750℃で加熱昇華することにより、該フタロシアニン系化合物を活性炭の表面に蒸着させることを特徴とするものである。

さらに本発明の混合ガスから特定ガスを分離する方法は、圧力変動式吸着分離法により混合ガスから特定ガスを分離するにあたり、活性炭表面にフタロシアニン系化合物が蒸着した構成を有する分子篩活性炭を吸着剤として用いることを特徴とするものである。

本発明の分子篩活性炭は、そのIRスペクトル、X線回折等から、蒸着したフタロシアニン系化合物により活性炭の細孔ないしは間隙の間隙が覆われて縮小されていることが確認された。また、その細孔分布測定およびガスの吸着特性から、その平均細孔径も10 Å以下で任意に調節可能であることが判明した。

このように本発明の分子篩活性炭は、活性炭の

細孔ないしは間隙の周縁にフタロシアニン系化合物が蒸着しており、この蒸着により活性炭の細孔ないしは間隙が閉鎖性良く縮小されているので、混合ガスから特定ガスを分離する目的、殊に、空気中の酸素を選択的に吸着することを利用して、空気中の酸素と窒素を分離する目的に好適である。

本発明で使用するフタロシアニン系化合物は、熱的にも化学的にも安定で、一般に350～500℃において真空下ではじめて昇華し、これ以下の温度では溶融もせず、酸およびアルカリにも強くほとんどの溶媒にも不溶である。従って、本発明の分子篩活性炭は極めて安定で、通常の使用条件下ではほとんど永久的にその機能を維持するものである。

本発明で用いられるフタロシアニン系化合物としては、金属フタロシアニン類または／および遊離フタロシアニン類があげられる。

金属フタロシアニン類としては、マンガンフタロシアニン、鉄フタロシアニン、コバルトフタロ

シアニン、ニッケルフタロシアニン、クロムフタロシアニン、銅フタロシアニン、スズフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、白金フタロシアニン、パラジウムフタロシアニンなどが例示され、これらの塩基置換体、スルホン酸置換体、スルホンアミド置換体、カルボン酸置換体等の誘導体も用いることができる。他の金属のフタロシアニンも昇華性を示すものであれば使用できる。

遊離フタロシアニン類としては、中心イオンとして金属イオンを持たない遊離フタロシアニンが用いられ、その塩基置換体、スルホン酸置換体、スルホンアミド置換体、カルボン酸置換体等の誘導体も用いることができる。

上記フタロシアニン系化合物を蒸着させる活性炭としては、木質系、石炭系、タールピッチ系等の各種活性炭、コークスなど広義の活性炭の範ちゅうに属するものが用いられる。活性炭の形状は、粉末状、粒状、破砕物状、成形物状のいずれであってもよいが、比較的細孔分布の揃った、かつ平均細孔径の小さいものを出発原料として用い

た方が好ましい。

次に、本発明の分子篩活性炭の製造法をさらに詳細に述べる。

粉末状活性炭を出発原料とする場合は、これに所定の割合のフタロシアニン系化合物の微粉末を均一に混合したものをヘリウム、窒素等の不活性ガス雰囲気下に常圧ないしは減圧下、もしくは不活性ガスを用いない減圧下で一定時間加熱昇華処理を行う。

粒状、破砕物状、成形物状の活性炭を出発原料とする場合は、予めフタロシアニン系化合物をボールミル等で微粉砕した上、これを界面活性剤を用いて水、アルコール等の分散媒（特に水-アルコール混合系が好ましい）に所定の濃度に分散せしめた分散液を調製し、減圧下で十分に脱気された成形活性炭をこの分散液に減圧下に浸漬して含浸を行い、含浸の実施後に分散媒を常温または加温（たとえば50～150℃）下で常圧または減圧下に活性炭から充分に留去する。こうして得られる炭面に均一にフタロシアニン系化合物を担持

させた活性炭を、上述の粉末活性炭を出発原料とする場合と同様に、ヘリウム、窒素等の不活性ガス雰囲気下に常圧ないしは減圧下、もしくは不活性ガスを用いない減圧下で一定時間加熱昇華処理を行う。

加熱昇華処理に際しての加熱温度は350～750℃、好ましくは400～650℃に設定する。また、この際に用いる不活性ガスとしては、その分子径が小さいことおよび熱伝導の大きいことから、特にヘリウムが好ましい。また一般に、加熱昇華処理は、その昇華速度を早めるために減圧下で行うことが好ましい場合が多いが、その際の減圧度は50 Torr以下、より望ましくは1 Torr以下、さらに望ましくは 10^{-2} Torr程度あるいはそれ以下である。加熱昇華処理を行う時間は、通常、1～4時間、より好ましくは2～3時間である。

上記のようにして製造された分子篩活性炭を吸着剤として用いて圧力変動式吸着分離法により混合ガスから特定ガスを分離する際には、たとえ

ば、吸着圧力を大気圧以上10 Kg/cm²0未満程度に設定し、再生圧力を大気圧ないしは大気圧以下に設定する。圧力変動式吸着分離装置の具体例は、後述の実施例18のところで例示する。

本発明の分子篩活性炭の産業上の利用分野は極めて広範であり、たとえば、混合ガスから特定ガスを分離するため、殊に、空気中の酸素と窒素を圧力変動式吸着分離プロセス、いわゆるPSA用の吸着剤として各種化学工業、電子工業、食品工業、農水産業、金属の熱処理、冶金、船舶等の分野で用いられる。また、その不活性なガス特性を生かして、保存用、酸化防止用、生物の呼吸抑制用、微生物の醗酵用に、あるいは、金属の窒化硬化処理用等に多用されるほか、化学物質をその混合物から分離するためのものとして、ガスクロマトグラフィーのカラム充填剤としての分析用から各種化学工業の分離プロセスまで広く利用できる。

作用

本発明の分子篩活性炭は、細孔分布が狭く、よ

く揃っているもので、ゼオライトの細孔分布により近づいたものである。従って、酸素および窒素をよく分離するようにその平均細孔径をこれらの分子の動力学的分子径に充分近づくまで細孔を縮小したもので、従来知られている分子篩活性炭を上まわる分離性能を発揮する。すなわち、このように細孔調整した本発明の分子篩活性炭では、酸素の吸着量は吸着圧力、吸着時間にほぼ比例して増大し、吸着温度が低いほどその吸着量が増大する傾向を示すのに対して、窒素の吸着量の吸着圧力、吸着時間、吸着温度に対する依存性は小さい。言い換えれば、窒素の吸着を極度に押え、酸素を選択的に吸着する吸着選択性の高い分子篩活性炭であると言えることができる。しかもこのときの酸素の吸着量は、従来の分子篩活性炭のそれと同等以上を維持しており、工業的応用価値は極めて大きい。

酸素および窒素に対するゼオライトと炭素吸着材の吸着選択性に及ぼす因子は、一般にゼオライトに関してはその細孔径の大小よりも窒素の大き

な電気四重極能率とゼオライト細孔表面の電気化学的特性との相関が大きいと言われているが、何ら炭素以外の添加物のない炭素吸着材では、その細孔表面を構成する炭素とこれら酸素、窒素との間にはその電気化学的親和力に差異はなく、ただこれらガスの分子径の大小と炭素吸着材の細孔径の大小が大きく関係しているものと考えられている。従って、本発明の分子篩活性炭は酸素担体でもあるフタロシアニン系化合物で活性炭の細孔を縮小し、これらガスの分離に関わる細孔または間隙の大きさがたとえば3 Å近辺に調整され、しかも、その細孔分布測定結果にも示されているように、より大きな分子である窒素の共吸着を許容する大きな細孔が極度に少ない細孔分布の狭く揃った構造であることが、これらの吸着選択性の向上に寄与しているものと思われる。

実施例

次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。

なお、以下において吸着実験装置としては第8図に示した装置を用いた。図中、(1)はポン

プ、(2)はバッファ管、(3)はサンプル管、(4)は真空ポンプ、(5)は圧力計、(6)は圧力センサー、(7)は記録計、(8a)、(8b)、(8c)はバルブ、(9)はサンプル管(3)に充填した試料(蒸着活性炭)である。

この吸着実験装置を用いての吸着実験操作は、次のようにして行った。

次の工程で酸素ガスについて吸着操作を行う。

- ① サンプル管(3)に試料を入れ、バルブ(8c)を閉にし、バルブ(8a)と(8b)を閉にして真空排気を行う。
- ② バルブ(8a)と(8b)を閉にし、バルブ(8c)を開にしてポンプ(1)から酸素ガスを導入し、ある一定圧力のもとでバルブ(8c)を閉める。
- ③ バルブ(8a)を開にして、吸着曲線を圧力センサー(6)を通して記録計(7)により記録する。

同様に窒素ガスについても吸着操作を行う。

吸着量を求めるために、ブランクとしてヘリウ

ムガスを使用する。

なお、以下の実施例では、バッファ管(2)内の圧力を $2.0 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ の一定値に設定した。

実施例 1

次の工程操作により、分子篩活性炭の製造およびそれを用いての吸着実験を行った。

(a) 粒状の活性炭(武田薬品工業株式会社製、MSC-5A) 3.0gを粉末にして、鉄フタロシアニン 0.3gと均一に混合し、試料とする。

(b) パイレックスまたは石英のガラス管(内径10mm、長さ150mm)に上記試料を入れて 10^{-2} Torrで2時間真空排気を行い、しかる後に管を封止する。

(c) 電気炉で昇温速度 $8 \sim 10^\circ \text{C}/\text{min}$ で $450 \sim 500^\circ \text{C}$ まで加熱し、その温度で1時間保温する。

(d) これを冷却した後、サンプル管に入れて吸着実験を行い、吸着曲線を記録する。

このときの吸着曲線を第1図に実線で示す。吸着曲線は、縦軸が吸着量、横軸が時間を表わして

いる。なお第1図に破線で示した曲線はブランクであり、上記粒状の活性炭MSC-5Aを粉末したもののみを用いた場合である。(他の図の破線で示した吸着曲線も活性炭のみを用いた場合である。)

また、上記で得られた分子篩活性炭の細孔分布曲線を第2図に実線で示す。なお、上記粒状の活性炭MSC-5Aを粉末したもののみ細孔分布曲線を第2図に破線で示す。第2図からも、基材としての活性炭の細孔径分布は広く、平均細孔径が大きい。これにフタロシアニン系化合物を蒸着したものは、細孔径分布が狭く揃っており、平均細孔径が小さいことがわかる。

対照例 1

実施例1における工程(c)の加熱温度を $300 \sim 350^\circ \text{C}$ (加熱温度を下げ、保温時間は一定に設定) または $750 \sim 800^\circ \text{C}$ (加熱温度を上げ、保温時間は一定に設定) としたほかは実施例1と同様にして実験を行った。このときの吸着曲線を第3図に示す。

第1図および第3図から、基材とした活性炭には酸素、窒素の吸着選択性はないが、この活性炭にフタロシアニン系化合物を蒸着することにより、酸素の吸着選択性が抑えられ、酸素のみの吸着選択性が現れたことがわかる。また、酸素のみの吸着選択効果を最大限に発揮させるためには、加熱温度、すなわちフタロシアニン系化合物の昇華温度が重要な因子となっていることがわかる。

実施例 2～5

活性炭の種類、フタロシアニン系化合物の種類と使用量、加熱温度、保温時間を種々変えたほかは実施例1と同様にして実験を行った。

条件および結果を第1表に示す。

(以下余白)

第 1 表

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
フタロシアニン系化合物 (g)	Co-Pc (0.27)	Co-Pc (0.10) Cu-Pc (0.20)	Cu-Pc-Cl ₁₈ (0.45)	遊離Pc (0.30)
活 性 炭 (3.0g)	TY社 MSC-5A (粒状)	TK社 ヤシコール (粉末)	TY社 白鷺-G (粒状)	TY社 白鷺-G (粒状)
加熱昇華温度 (°C)	500~550	530~580	350~400	600~650
保温時間 (hr)	1.0	0.5	1.0	0.5
吸着量 (cc/g)				
80秒 N ₂ ガス	4.5	4.0	5.0	3.9
O ₂ ガス	12.0	10.8	8.2	11.7
80秒 N ₂ ガス	5.8	7.0	8.2	5.5
O ₂ ガス	12.0	10.8	8.3	12.0
120秒 N ₂ ガス	6.0	9.2	8.8	8.2
O ₂ ガス	12.0	11.0	8.3	12.1

* Co-Pc、Cu-Pc、Cu-Pc-Cl₁₈、遊離Pcは、それぞれコバルトフタロシアニン、銅フタロシアニン、銅フタロシアニン塩素置換体 ($0 < n < 1$)、遊離フタロシアニン

* TY社は武田薬品工業株式会社、TK社は太平洋化学産業株式会社

* フタロシアニン系化合物は、山陽色素株式会社製

上記実施例1～5で得たフタロシアニン系化合物蒸着活性炭の分析結果は次の通りであった。

- ① 平均細孔径は10Å以下に中心を持つ。
- ② X線回折、FT-IRより、フタロシアニン系化合物の同定ピークが存在する。
- ③ 走査電子顕微鏡より、明らかにフタロシアニン系化合物の結晶と思われる針状晶が認められる。

上記①、②、③の分析結果より、フタロシアニン系化合物が細孔調節剤としての役目を果たしていることが判明した。しかし、FT-IRより得られる同定ピーク以外に別なピークの存在することもあり、フタロシアニン骨格を保持した一部分解物あるいは重合物と思われるピークも加熱条件によっては現れることがある。

実施例6

次の工程操作により、分子篩活性炭の製造およびそれを用いての吸着実験を行った。

(a) 粒状の活性炭(武田薬品工業株式会社製、白炭-G) 3.0gを粉末にして、コバルトフタロ

シアニン 0.4gを均一に混合し、試料とする。

(b) パイレックスまたは石英のガラス管(内径10mm、長さ150mm)に上記試料を入れて 10^{-2} Torrで2時間真空排気を行う。

(c) 減圧下ヘリウムガスを通じ、内部を空気より遮断し、ヘリウムガスの流量を適しながら電気炉で昇温速度8～10℃/minで700～750℃まで加熱し、その温度で1時間保温する。

(d) これを徐冷した後、サンプル管に入れて吸着実験を行い、吸着曲線を記録する。

このときの吸着曲線を第4図に示す。

実施例7～10

活性炭の種類、フタロシアニン系化合物の種類と使用量、加熱温度、保温時間を種々変えたほかは実施例6と同様にして実験を行った。

条件および結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
フタロシアニン系化合物 (g)	Ni-Pc (0.30)	Ni-Pc (0.15) Zn-Pc (0.15)	Cr-Pc (0.45)	Cu-Pc-(COOH) _n (0.30)
活性炭 (3.0g)	H社Y型-20 (炭砕炭)	TK社ヤシコール (粉末)	TY社白炭-G (粒状)	TK社プロコール (粉末)
加熱昇華温度 (℃)	700～750	500～550	450～500	800～850
保温時間 (hr)	1.0	1.0	0.5	1.0
吸着量 (cc/g)				
60秒 N ₂ ガス	5.0	1.5	3.2	3.0
O ₂ ガス	12.5	8.2	9.0	9.2
90秒 N ₂ ガス	6.5	2.1	4.5	4.5
O ₂ ガス	13.2	7.0	9.2	9.8
120秒 N ₂ ガス	7.4	2.7	5.3	6.0
O ₂ ガス	13.2	8.2	10.0	10.0

* Ni-Pc、Zn-Pc、Cr-Pc、Cu-Pc-(COOH)_n は、それぞれニッケルフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、クロムフタロシアニン、銅フタロシアニンカルボン酸置換体 (0<n<1)

* H社は北越炭素工業株式会社、TK社は太平洋化学産業株式会社、TY社は武田薬品工業株式会社

* フタロシアニン系化合物は、山陽色業株式会社製

上記実施例8～10はフタロシアニン系化合物の蒸着を常圧下で行ったものであるが、その吸着量は減圧下で行った実施例1～5の場合と大差のないものであり、また、フタロシアニン系化合物蒸着活性炭の分析結果も前述の実施例1～5の場合と同じであった。

実施例11～15

実施例1～10は粉末状の活性炭と粉末状のフタロシアニン系化合物の均一混合系に関するものであったが、粒状の活性炭を用いて上述の工程操作を行うと、蒸着が不十分で蒸着むらを生ずる。

その対策のために、フタロシアニン系化合物を分散媒に分散せしめた分散液を粒状の活性炭に含浸させる方法を採用したのが以下にあげる実施例11～15である。

この場合、フタロシアニン系化合物を溶媒に溶解して含浸させるのが好ましいが、フタロシアニン系化合物は溶媒にはほとんど溶けず、濃硫酸に溶ける程度である。そこで、粒状の活性炭の表面にまんべんなく均一にフタロシアニン系化合物を

付着させるために、非イオン界面活性剤を使用し、分散媒にフタロシアニン系化合物を分散させ、減圧下で蒸着を行う方法を採用した。

実施例11

次の工程操作により、分子篩活性炭の製造およびそれを用いての吸着実験を行った。

(a) 粒状の活性炭(武田薬品工業株式会社製、MSC-5A) 3.0gを用意し、2時間真空排気を行う。

(b) マンガンフタロシアニン0.30gと非イオン系界面活性剤(花王石鹼株式会社製、エマルゲンA-90) 0.08gを、水とエタノールの重量比で10:1の混合溶液3.0gに分散させた後、真空下で上記真空排気を行った活性炭に滴下する。

(c) これを十分に脱水した後、電気炉で昇温速度8~10℃/minで500~550℃まで加熱し、その温度で2時間保温する。

(d) これを徐冷した後、サンプル管に入れて吸着実験を行い、吸着曲線を記録する。

このときの吸着曲線を第5図に示す。

実施例12~15

活性炭の種類、フタロシアニン系化合物の種類と使用量、加熱温度、保温時間を種々変えたほかは実施例11と同様にして実験を行った。

条件および結果を第3表に示す。

(第3表参照)

上記実施例11~15は粒状の活性炭にフタロシアニン系化合物を蒸着させたものであるが、その吸着量は粉末状の活性炭と粉末状のフタロシアニン系化合物の均一混合系に関する実施例1~10の場合と大差のないものであり、また、フタロシアニン系化合物蒸着活性炭の分析結果も前述の実施例1~5の場合と同じであった。

(以下余白)

第3表

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
フタロシアニン系化合物 (g)	Fe-Pc (0.30)	Sn-Pc (0.40)	Co-Pc (0.30)	Cu-Pc (0.10) Cu-Pc-(SO ₃ H) _n (0.40)
活性炭 (3.0g)	H社Y型-20 (破砕炭)	TY社白炭-G (粒状)	TY社MSC-5A (粒状)	TY社白炭-G (粒状)
加熱昇温速度 (℃)	350~400	400~450	530~580	530~580
保温時間 (hr)	2.0	1.0	2.0	1.0
吸着量 (cc/g)				
60秒 N ₂ ガス	1.3	1.1	0.7	0.3
O ₂ ガス	8.5	7.7	5.4	5.0
90秒 N ₂ ガス	2.2	1.8	1.0	0.5
O ₂ ガス	11.2	8.8	7.1	8.8
120秒 N ₂ ガス	2.8	2.7	1.3	0.7
O ₂ ガス	12.0	9.2	8.3	7.8

* Fe-Pc、Sn-Pc、Co-Pc、Cu-Pc-(SO₃H)_n は、それぞれ鉄フタロシアニン、スズフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、銅フタロシアニンスルホン酸置換体 (0<n<1)

* H社は北越炭素工業株式会社、TY社は武田薬品工業株式会社

* フタロシアニン系化合物は、山陽色素株式会社製

実施例16

次の工程操作により、分子篩活性炭の製造およびそれを用いての吸着実験を行った。

(a) 活性炭(北越炭素工業株式会社製、Y-20、破砕炭) 3.0gを用意し、2時間真空排気を行う。

(b) 銅フタロシアニン-(SO₃NH₂)_n (0<n<1) 0.4gと非イオン系界面活性剤(花王石鹼株式会社製、エマルゲンA-90) 0.08gを、水とエタノールの重量比で10:1の混合溶液3.0gに分散させた後、真空下で上記真空排気を行った活性炭に滴下する。

(c) 真空下で十分に脱水した後、ヘリウムガスを通じて微量ずつ大気に放出しながら、電気炉で昇温速度8~10℃/minで650~700℃まで加熱し、その温度で3時間保温する。

(d) これを徐冷した後、サンプル管に入れて吸着実験を行い、吸着曲線を記録する。

このときの吸着曲線を第6図に示す。

実施例17

次の工程操作により、分子篩活性炭の製造およびそれを用いての吸着実験を行った。

(a) 5 l の三つ口フラスコに活性炭(武田薬品工業株式会社製、白電-G、粒状) 1.0 kg を入れ、100~120℃で2時間加熱排気を行う。

(b) 鉄フタロシアニン35.0 g、銅フタロシアニン80.0 g および非イオン系界面活性剤(花王石鹼株式会社製、エマルゲンA-90) 20.0 g を、水とエタノールの重量比で10:1の混合溶液1 l を用いて分散させる(ただし、分散においては磁性ボールミルを使用)。

(c) 上記(a)に上記(b)を滴下ロートを用いて十分に時間をかけて滴下する。

(d) 表面上に水分が存在しないと目視で判断した後、砂浴で2時間、120~140℃で水分を飛ばす。

(e) 十分に水分がなくなった状態で、派付着活性炭を真空電気炉に移し、 10^{-2} Torr で昇温速度5~8℃/minで530~580℃まで加熱する。

(f) 真空拡散ポンプの口を遮断して、ヘリウム

ガス20 Torrまで入れた後、530~580℃の温度で1時間保温する。

(g) ヘリウムガスを徐々に増やして排気口を開け、徐冷する。

その中の試料3.0 gの吸着曲線は第7図に示した如くである。

実施例18

第9図に示した圧力変動式吸着分離装置を用い、この装置に実施例11で製造した分子篩活性炭を充填して、空気より酸素分離を行った。

第9図中、(10)、(10)は吸着塔、(11)は製品タンク、(12)は真空ポンプである。

容積0.58 l (重量で380 g/塔)の分子篩活性炭を充填した吸着塔2基を使用して、吸着圧力4.5 Kg/cm²0、真空再生圧力10 Torr、吸着時間120秒とした場合、次の第4表に示す結果が得られた。

第 4 表

出口側酸素濃度(%)	製品量(Nl/min)
0.5	0.88
0.3	0.84
0.1	0.42

実施例19

実施例16で製造した分子篩活性炭を用いて、実施例18と同様の操作を行った。ただし、吸着時間は90秒とした。結果を第5表に示す。

第 5 表

出口側酸素濃度(%)	製品量(Nl/min)
0.5	1.20
0.3	0.92
0.1	0.56

実施例20

実施例17で製造した分子篩活性炭を用いて、実施例18と同様の操作を行った。ただし、吸着時間は60秒とした。結果を第6表に示す。

第 6 表

出口側酸素濃度(%)	製品量(Nl/min)
0.5	1.08
0.3	0.90
0.1	0.48

実施例21

実施例11で製造した分子篩活性炭を用いて、アルゴン80%、酸素20%の混合ガスよりアルゴン分離を行った。装置および条件は実施例18と同じ装置および条件とした。結果を第7表に示す。

第 7 表

出口側酸素濃度(%)	製品量(NL/min)
0.5	0.88
0.3	0.88
0.1	0.45

発明の効果

本発明の分子篩活性炭は、活性炭の細孔ないしは間隙の周縁にフタロシアニン系化合物が蒸着しており、この蒸着により活性炭の細孔ないしは間隙が耐湿性良く縮小されている。その平均細孔径も10 Å以下で任意に調節可能である。そのため、酸素の吸着を極度に押え、酸素を選択的に吸着するすぐれた選択吸着性を示す。また、フタロシアニン系化合物は、熱的にも化学的にも極めて安定であるので、本発明の分子篩活性炭も極めて安定であり、通常の使用条件下ではほとんど永久的にその機能を維持する。

従って、本発明の分子篩活性炭は、混合ガスから特定ガスを分離する目的、殊に、空気中の酸素を圧力変動式吸着分離プロセスに従って選択的に吸着することにより空気中の酸素と窒素を分離する目的に好適であり、その他種々の目的に用いることができる。

しかも、本発明の分子篩活性炭の製造にあたっては、処理工程が簡略化され、かつ省エネルギーが図られるので、この点でも工業的価値が高いものであるということが出来る。

4 図面の簡単な説明

第1図は実施例1における吸着曲線を示したものである。

第2図は実施例1で得られた分子篩活性炭の細孔分布曲線およびその基材として用いた活性炭の細孔分布曲線である。

第3図は対照例1における吸着曲線を示したものである。

第4図、第5図、第6図および第7図は、それぞれ実施例8、実施例11、実施例16、実施例

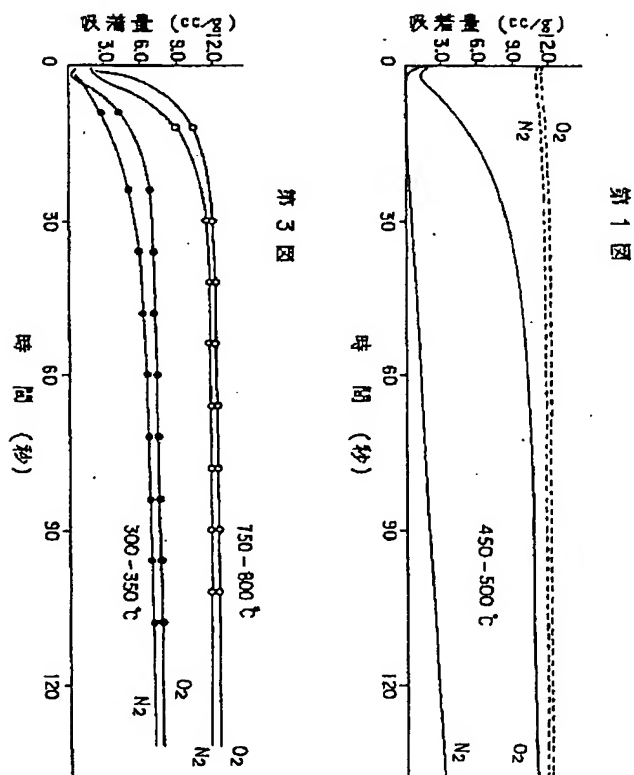
17における吸着曲線を示したものである。

第8図は各実施例で用いた吸着実験装置を示したものである。

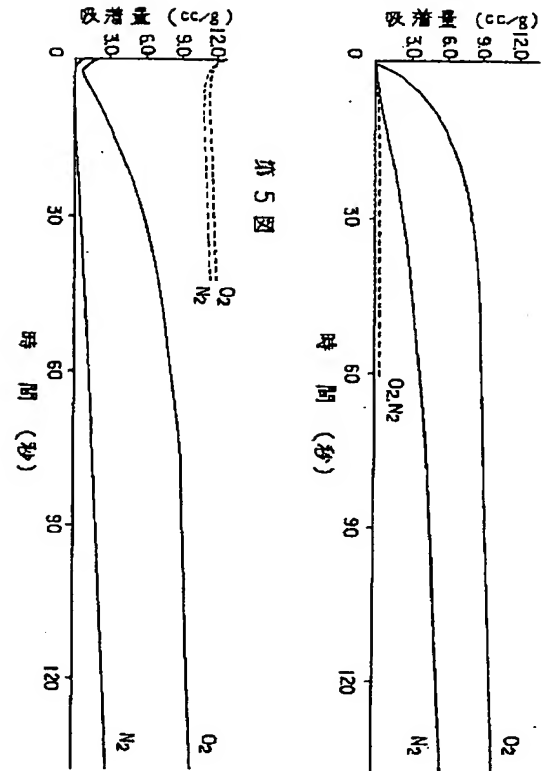
第9図は実施例で用いた圧力変動式吸着分離装置を示したものである。

(1) …ポンプ、(2) …バッファー管、(3) …サンプル管、(4) …真空ポンプ、(5) …圧力計、(6) …圧力センサー、(7) …記録計、(8a)、(8b)、(8c) …バルブ、(9) …試料、(10) …吸着塔、(11) …製品タンク、(12) …真空ポンプ

特許出願人 大陽酸素株式会社
代理人 弁理士 大石 征郎

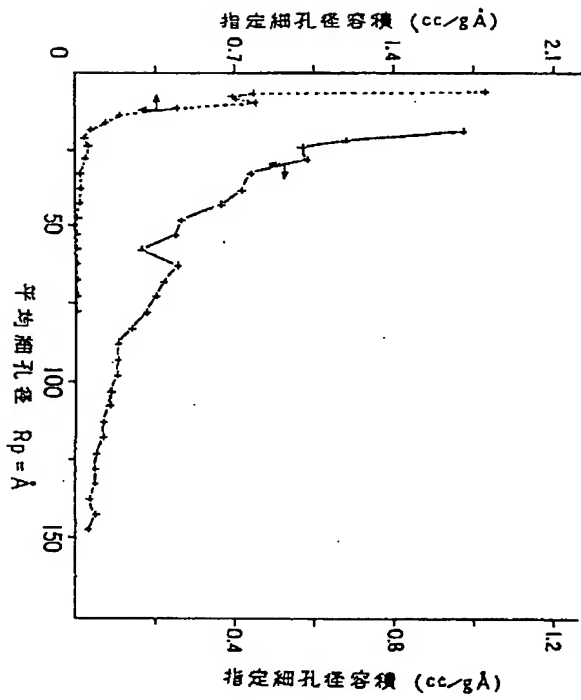


第4圖

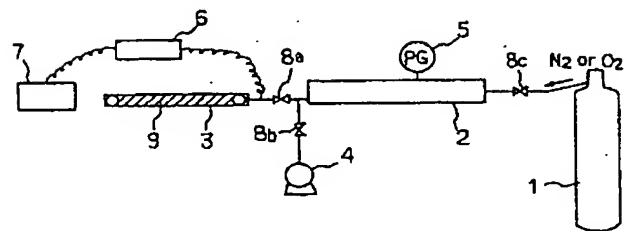


第5圖

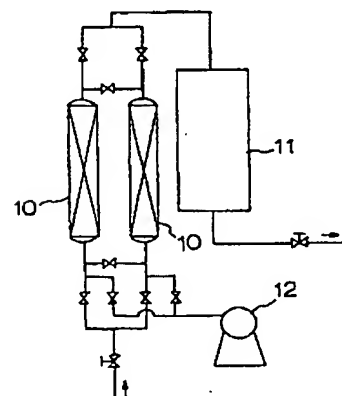
第2圖



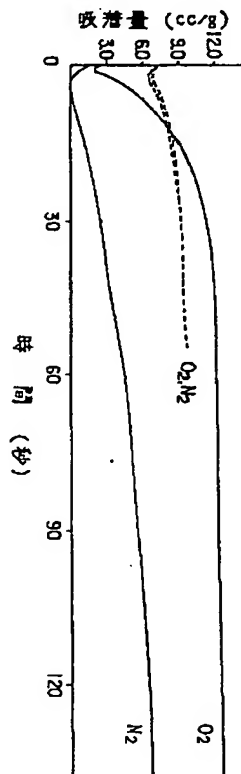
第8圖



第9圖



第6圖



第7圖

